

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/080528 A1

(51) 国際特許分類7: C09K 11/59, H01J 29/20, 29/32, 31/12
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002240
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 15 日 (15.02.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-048178 2004 年 2 月 24 日 (24.02.2004) JP

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横沢 信幸 (YOKO-SAWA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 山口 研一 (YAMAGUCHI, Kenichi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 小野 祐樹 (ONO, Yuuki) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 伊藤 武夫 (ITO, Takeo) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).

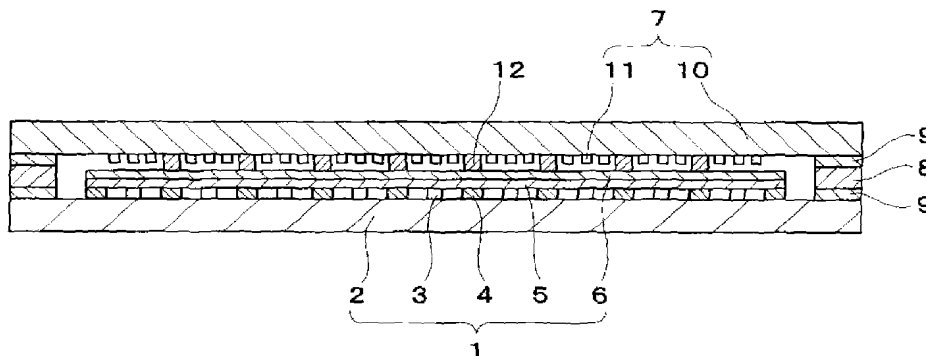
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: GREEN LIGHT-EMITTING PHOSPHOR FOR DISPLAYS AND FIELD-EMISSION DISPLAY USING SAME

(54) 発明の名称: 表示装置用緑色発光蛍光体とそれを用いた電界放出型表示装置



(57) Abstract: A green light-emitting phosphor for displays emits green light when excited by an electron beam accelerated at an acceleration volt of 15 kV or less. The phosphor is composed of particles of manganese-activated zinc silicate phosphor having an average particle size of 1.0 to 2.0 μ m. A field-emission display is also disclosed which comprises phosphor layers including a blue light-emitting layer, a green light-emitting layer, and a red light-emitting layer, an electron emitting source for emitting an electron beam toward the phosphor layers at an acceleration voltage of 15 kV or less to strike the phosphor layers and to cause them to emit lights, and a vacuum-sealed enclosure containing the electron emitting source and the phosphor layers. The green light-emitting phosphor layer contains a green light-emitting phosphor composed of manganese-activated zinc silicate phosphor having an average particle size of 1.0 to 2.0 μ m.

(57) 要約: この表示装置用緑色発光蛍光体は、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて緑色に発光する蛍光体であり、平均粒子径が1.0～2.0 μ mのマンガン付活けイ酸亜鉛蛍光体の粒子から構成されている。また、電界放出型表示装置は、青色発光蛍光体層と緑色発光蛍光体層と赤色発光蛍光体層とを含む蛍

[続葉有]



WO 2005/080528 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

表示装置用緑色発光蛍光体とそれを用いた電界放出型表示装置 技術分野

[0001] 本発明は、表示装置用緑色発光蛍光体と、それを用いた電界放出型表示装置に関する。

背景技術

[0002] マルチメディア時代の到来に伴って、デジタルネットワークのコア機器となるディスプレイ装置には、大画面化や高精細化、コンピュータなどの多様なソースへの対応性などが求められている。

[0003] ディスプレイ装置の中で、電界放出型冷陰極素子などの電子放出素子を用いた電界放出型表示装置(フィールドエミッションディスプレイ;FED)は、様々な情報を緻密で高精細に表示することのできる大画面で薄型のデジタルデバイスとして、近年盛んに研究・開発が進められている。

[0004] FEDは、基本的な表示原理が陰極線管(CRT)と同じであり、電子線により蛍光体を励起して発光させている。しかし、FEDでは、電子線の加速電圧(励起電圧)が3〜15kVとCRTに比べて低く、かつ電子線による電流密度が高い。そのため、FED用の蛍光体については十分な研究が進んでいるとはいえない。

[0005] 一般にFEDは、励起電圧が5kV〜15kVの高電圧型FEDと、励起電圧が5kVより小さい低電圧型FEDの2種類に分類され、高電圧型FEDでは蛍光体の発光特性がCRTでの発光特性に近いと考えられるが、高電流密度励起下における蛍光体の発光特性について十分な知見が得られていないのが現状であった。

[0006] 従来から、高電流密度励起のFED用の緑色発光蛍光体としては、マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$)が、CRT用として最も高輝度である銅付活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Cu}$)と同レベル以上の輝度特性を有することが知られている。(例えば、特許文献1参照)

[0007] しかしながら、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ をはじめとするマンガン付活の蛍光体では、残光時間が長いことが問題となっている。この点に関して、付活するMn量を増加させることで

残光時間を短くできることが知られているが、残光時間と輝度はトレードオフの関係になっており、Mn濃度を増加させると輝度が低下するという問題があった。そのため、マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の輝度低下を抑制しつつ、残光時間を短くすることが重要な課題となっている。

- [0008] さらに、FEDにおいては、高輝度で色再現性などの表示特性に優れた発光を実現するために、特に視感度の高い緑色蛍光体の輝度や色純度などを高めて白色輝度を向上させることが強く求められている。

特許文献1:特許登録第1093745号

発明の開示

- [0009] 本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、電界放出型表示装置(FED)などの表示装置に用いられる緑色発光蛍光体において、発光輝度を高め、かつ残光時間を短くすることを目的としている。また、そのような緑色発光蛍光体を用いることによって、蛍光体層を励起する電子線の高電流密度化への対応を図り、高輝度で色再現性などの表示特性が向上したFEDを提供することを目的としている。
- [0010] 一般に、蛍光体を微粒子化することは、真空デバイスであるFEDにおいてさまざまな点で好都合であるものの、高輝度化という要求には逆行するものと考えられていた。また実際に、硫化亜鉛蛍光体を電子線励起で用いる場合には、微粒子化により輝度低下が生じていた。
- [0011] しかしながら、本発明者らがマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$)について検討を重ねた結果、蛍光体を微粒子化しても輝度低下が生じず、むしろ輝度が向上することを見出した。そして、そのようにして輝度を向上させることにより実現した高輝度化の分だけ、付活するマンガン量を増やすことが可能となり、それにより残光時間の短縮を達成することができることを見出した。本発明はこのような知見に基づいてなされたものである。
- [0012] 本発明の表示装置用緑色発光蛍光体は、マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体から成り、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて緑色に発光する蛍光体であり、前記マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体は平均粒子径が1.0〜2.0 μm の粒子から構成されていることを特徴としている。

[0013] 本発明の電界放出型表示装置は、青色発光蛍光体層と緑色発光蛍光体層と赤色発光蛍光体層とを含む蛍光体層と、前記蛍光体層に加速電圧が15kV以下の電子線を照射して発光させる電子放出源と、前記電子放出源と前記蛍光体層とともに真空封止する外囲器とを具備する電界放出型表示装置であり、前記緑色発光蛍光体層は、前記した表示装置用緑色発光蛍光体を含むことを特徴としている。

[0014] 本発明の緑色発光蛍光体は、1.0～2.0 μm の平均粒子径を有するマンガ付活ケイ酸亜鉛蛍光体の微粒子から構成されているので、加速電圧が15kV以下の電子線により励起された場合の発光輝度が、より粒径の大きいマンガ付活ケイ酸亜鉛蛍光体に比べて向上している。そして、実現した高輝度化の分だけ付活するマンガ量を増やすことができるので、残光時間の短縮をも達成することができる。

[0015] また、このような蛍光体を用いて緑色発光蛍光体層を形成することによって、高輝度で色再現性などの表示特性に優れた電界放出型表示装置(FED)を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態であるFEDを概略的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 次に、本発明の好適な実施の形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0018] 本発明の一実施形態の緑色発光蛍光体は、一般式; $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ で実質的に表される組成を有するマンガ付活ケイ酸亜鉛蛍光体である。ここで、Mnの付活量は、緑色蛍光体として良好な発光色度や高輝度を得るうえで、蛍光体母体(Zn_2SiO_4)に対して1～13モル%の範囲とすることが好ましい。さらに、残光時間が8ms以下となるように、この範囲内でもMn付活量が大きい範囲(例えば2モル%以上)がより好ましい。

[0019] そして、このマンガ付活ケイ酸亜鉛蛍光体は、平均粒子径dが1.0～2.0 μm 、より好ましくは1.0～1.5 μm の微粒子により構成されている。ここで、マンガ付活ケイ酸亜鉛蛍光体の平均粒子径dは、透過法(具体的には、Blaine法)により測定した値を示すものとする。

- [0020] マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の平均粒子径 d を $1.0\mu\text{m}$ 以上に限定したのは、 $1.0\mu\text{m}$ 未満の平均粒子径を有し、かつ十分な輝度を有するマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を工業的に製造することが難しいためである。また、平均粒子径 d が $2.0\mu\text{m}$ を超えるものは、十分に高い発光輝度を有しないため、好ましくない。
- [0021] さらにこのマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体は、その粒子径分布において、50% (重量%) D値が $2.0\sim 3.0\mu\text{m}$ であることが望ましい。なお、粒子径分布の50重量%D値は、粒子径の重量での積算分布の値が50%になる径を表す。そして、実施形態のマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体において、このような粒子径分布の50%D値と前記した平均粒子径 d との比 ($50\%D/d$) は、 $1.0\sim 2.0$ であることがさらに望ましい。
- [0022] 粒子径分布の50%D値と平均粒子径 d との比 ($50\%D/d$) が 2.0 を超える場合には、この蛍光体により形成される蛍光体層の緻密性が悪くなり、表示装置として発光点欠陥や輝度むら(発光箇所により輝度差を生じる現象)が発生するため、好ましくない。
- [0023] このような実施形態の緑色発光蛍光体は、加速電圧が 15kV 以下の電子線励起用の蛍光体として好適するものである。具体的には、励起電圧が $5\text{kV}\sim 15\text{kV}$ の高電圧型FED、および励起電圧が 5kV より小さい低電圧型FEDの緑色発光蛍光体として好適する。
- [0024] 本発明の実施形態である平均粒子径が $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ の粒子から成るマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体は、例えば公知の焼成法により製造することができる。
- [0025] すなわち、まず各原料粉末を所望の組成 ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$) となるように所定量秤量し、これらを融剤とともにボールミルなどを用いて十分に混合した後、得られた原料混合物をアルミナ製のつぼなどに収容し、大気中にて $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で2～6時間程度焼成する。ここで、各原料粉末としては、酸化物に限らず、加熱により容易に酸化物に分解し得る炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、水酸化物などを用いることができる。
- [0026] 次いで、得られた焼成物を純水(温純水を含む)でよく洗浄して不要な可溶成分を除去し、洗浄後の焼成物をろ過、乾燥した後、アルミナ製のつぼなどに収容し、還元性雰囲気にて $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度で2～6時間程度焼成する。そして、この焼成

物を微粉碎した後、純水で洗浄して不要な可溶成分を除去し、さらにろ過、乾燥することによって、目的とする粒径を有するマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体が得られる。

[0027] また、ゾルゲル法を適用することによって、平均粒子径が $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ のマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を再現性よく得ることができる。

[0028] まず、水溶性のマンガン化合物と水溶性の亜鉛化合物を所定の比率で含む水溶液を調製する。具体的には、MnおよびZnの塩化物や硝酸塩などの水中で容易にMnイオンやZnイオンとなる水溶性化合物を、それぞれ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (Mn量は、例えば蛍光体母体に対して2モル%以上)の組成式を満たすように所定量秤量し、これらを $60\sim 80^\circ\text{C}$ 程度に加温した純水中に投入し、よく攪拌して溶解させる。

[0029] 次に、上記した水溶液に例えば NH_4OH や NaOH を添加して、MnイオンおよびZnイオンを含む水溶液のpHを $6\sim 9$ の範囲に調整することにより、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ や $\text{Mn}(\text{OH})_2$ などの水酸化物を生成する。次いで、上記した組成式に応じて秤量したケイ素のアルコキシド化合物、例えばケイ酸エチル(テトラエトキシシラン; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を添加し2～3時間攪拌する。こうして、ZnおよびMnの水酸化物の表面でケイ酸エチルなどを加水分解することによって、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ を合成する。

[0030] その後、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ を含む溶液を洗浄、ろ過、乾燥し、この乾燥物を還元性雰囲気中にて例えば $800\sim 1100^\circ\text{C}\times 3\sim 6$ 時間の条件で焼成することによって、平均一次粒子径が $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ の微粒子状のマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を再現性よく得ることができる。

[0031] 本発明の実施形態では、マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の平均粒子径を $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ と小径化することによって、輝度を向上させることができるので、高輝度を維持しつつ残光時間を短くすることができる。そして、このような高輝度かつ短残光化は、加速電圧が15kV以下で高電流密度の電子線による励起において特に効果を発揮する。

[0032] また、このように微粒子化したマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体は、粉体としての輝度が向上するとともに、この蛍光体を含む発光層の高密度化(緻密化)をもたらすので、緑色発光体層の発光輝度をより一層向上させることが可能となる。そして、このような発光輝度の向上は、加速電圧が15kV以下で高電流密度の電子線で励起した

場合に特に有効に得られるものである。

- [0033] 本発明の実施形態である緑色発光蛍光体を使用して蛍光体層を形成するには、公知のスラリー法あるいは印刷法を用いて行うことができる。スラリー法では、緑色発光蛍光体の粉体を、純水、ポリビニルアルコール、重クロム酸アンモニウムなどの感光性材料、界面活性剤などとともに混合して蛍光体スラリーを調製し、このスラリーをスピンコートなどにより塗布・乾燥した後、紫外線などを照射して所定のパターンを露光・現像し、得られた蛍光体パターンを乾燥することにより、緑色発光蛍光体層を形成することができる。
- [0034] 次に、本発明の実施形態の緑色発光蛍光体を用いて緑色蛍光体層を構成した電界放出型表示装置(FED)について説明する。
- [0035] 図1は、FEDの一実施形態の要部構成を示す断面図である。図1において、符号1はフェイスプレートであり、ガラス基板2などの透明基板上に形成された蛍光体層3を有している。この蛍光体層3は、画素に対応させて形成した青色発光蛍光体層、緑色発光蛍光体層および赤色発光蛍光体層を有し、これらの間を黒色導電材から成る光吸収層4により分離した構造となっている。蛍光体層3を構成する各色の蛍光体層のうちで、緑色発光蛍光体層が、前記した実施形態の緑色発光蛍光体から構成されている。
- [0036] 緑色発光蛍光体層の厚さは1〜10 μm とすることが望ましく、より好ましくは3〜7 μm とする。緑色発光蛍光体層の厚さを1 μm 以上に限定したのは、厚さが1 μm 未満で蛍光体粒子が均一に並んだ蛍光体層を形成することが難しいためである。また、緑色発光蛍光体層の厚さが10 μm を超えると、発光輝度が低下し実用に供し得ない。
- [0037] 青色発光蛍光体層および赤色発光蛍光体層は、それぞれ公知の蛍光体により構成することができる。各色の蛍光体層の間に段差が生じないように、青色発光蛍光体層および赤色発光蛍光体層の厚さも緑色発光蛍光体層の厚さと同じにすることが望ましい。
- [0038] 上述した青色発光蛍光体層、緑色発光蛍光体層、赤色発光蛍光体層、およびそれらの間を分離する光吸収層4は、それぞれ水平方向に順次繰り返し形成されてお

り、これらの蛍光体層3および光吸収層4が存在する部分が画像表示領域となる。この蛍光体層3と光吸収層4との配置パターンには、ドット状またはストライプ状など種々のパターンが適用可能である。

[0039] そして、蛍光体層3上にはメタルバック層5が形成されている。メタルバック層5は、A1膜などの金属膜からなり、蛍光体層3で発生した光のうち、後述するリアプレート方向に進む光を反射して輝度を向上させるものである。また、メタルバック層5は、フェイスプレート1の画像表示領域に導電性を与えて電荷が蓄積されるのを防ぐ機能を有し、リアプレートの電子放出源に対してアノード電極の役割を果たす。さらに、メタルバック層5は、フェイスプレート1や真空容器(外囲器)内に残留したガスが電子線で電離して生成するイオンにより、蛍光体層3が損傷することを防ぐ機能を有している。

[0040] メタルバック層5上には、Baなどからなる蒸発形ゲッタ材により形成されたゲッタ膜6が形成されている。このゲッタ膜6によって、使用時に発生したガスが効率的に吸着される。

[0041] そして、このようなフェイスプレート1とリアプレート7とが対向配置され、これらの間の空間が支持枠8を介して気密に封止されている。支持枠8は、フェイスプレート1およびリアプレート7に対して、フリットガラス、あるいはInやその合金などからなる接合材9により接合され、これらフェイスプレート1、リアプレート7および支持枠8によって、外囲器としての真空容器が構成されている。

[0042] リアプレート7は、ガラス基板やセラミックス基板などの絶縁性基板、あるいはSi基板などからなる基板10と、この基板10上に形成された多数の電子放出素子11とを有している。これら電子放出素子11は、例えば電界放出型冷陰極や表面伝導型電子放出素子などを備え、リアプレート7の電子放出素子11の形成面には、図示を省略した配線が施されている。すなわち、多数の電子放出素子11は、各画素の蛍光体に応じてマトリックス状に形成されており、このマトリックス状の電子放出素子11を一行ずつ駆動する、互いに交差する配線(X-Y配線)を有している。なお、支持枠8には図示を省略した信号入力端子および行選択用端子が設けられている。これらの端子は前記したリアプレート7の交差配線(X-Y配線)に対応する。また、平板型のFEDを大型化させる場合、薄い平板状であるためにたわみなどが生じるおそれがある。このよ

うなたわみを防止し、また大気圧に対して強度を付与するために、フェイスプレート1とリアプレート7との間に、補強部材(スペーサ)12を適宜配置してもよい。

- [0043] このように構成されるカラーFEDにおいては、電子線照射により発光する緑色発光蛍光体層として、前記した実施形態の緑色発光蛍光体が用いられているので、初期輝度(白色輝度)や色再現性などの表示特性が向上している。

実施例

- [0044] 次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

- [0045] 実施例1〜6

表1に示す平均粒子径 d と粒子径分布の50%D値をそれぞれ有し、かつMnの付活量が調整されたマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$)を使用し、ガラス基板上に蛍光体層をそれぞれ形成した。なお、50%D値と平均粒子径 d との比(50%D/ d)も、表1に付記した。

- [0046] 蛍光体層の形成は、各蛍光体をポリビニルアルコールなどを含む水溶液中に分散させてスラリーとし、これらのスラリーを回転塗布機(スピncer)でガラス基板上に塗布することにより行った。スピncerの回転数とスラリーの粘度を調整することによって、各々の蛍光体層の膜厚を表1に示す厚さとした。

- [0047] また、比較例1および2として、平均粒子径 d が $5.5\mu\text{m}$ と大きくかつ残光時間が短長2種類のマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体をそれぞれ使用し、実施例1〜6と同様にガラス基板上に膜厚 $10\mu\text{m}$ の蛍光体層をそれぞれ形成した。

- [0048] 次に、こうして得られた蛍光体層の発光輝度と発光色度および残光時間をそれぞれ調べた。発光輝度は、各蛍光体層に、加速電圧10kV、電流密度 $2\times 10^{-5}\text{A/mm}^2$ の電子線を照射して測定した。そして、比較例1による蛍光体層の輝度を100%としたときの相対値として、各発光輝度を求めた。

- [0049] 発光色度は、色度測定機器として大塚電子株式会社製MCPD-1000を使用して測定した。発光色度の測定は、発光時の色度が外部から影響を受けない暗室内で行った。残光時間は、電子線を遮断した後の輝度が、遮断直前の輝度の1/10になるまでの時間とした。これらの測定結果を表1に示す。

- [0050] [表1]

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
平均粒子径 d (μm)	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	1.5	5.5	5.5
50%D (μm)	2.3	2.4	2.3	3.4	3.5	2.3	7.3	7.5
50%D/d	1.5	1.6	1.5	1.7	1.8	1.5	1.3	1.4
蛍光体膜厚 (μm)	10	7	3	10	7	10	10	10
発光輝度 (%)	110	132	120	110	107	115	100	130
発光色度 (x,y)	0.26,0.71	0.26,0.71	0.26,0.71	0.26,0.70	0.26,0.70	0.26,0.70	0.26,0.70	0.22,0.72
残光時間 (ms)	8	8	8	8	8	6	8	15

[0051] 表1から明らかなように、実施例1〜6で得られた緑色発光蛍光体は、低加速電圧（15kV以下）で高電流密度の電子線を照射した際の発光輝度が高く、しかも残光時間が短くなっており、輝度と残光時間の両方の特性に優れている。また、良好な発光色度を有している。これに対して、比較例1の緑色発光蛍光体は、残光時間は短いが発光輝度の点では実施例1〜6に比べて低く、高輝度化が不十分であった。また、比較例2の緑色発光蛍光体は、発光輝度は高いが残光時間が長く、実施例1〜6に比べて発光特性が劣っていることがわかった。

[0052] 実施例7

実施例1で得られた緑色発光蛍光体と、青色発光蛍光体（ ZnS:Ag , Al蛍光体）、および赤色発光蛍光体（ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}$ 蛍光体）をそれぞれ用い、ガラス基板上に蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てるとともに、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして得たFEDは色再現性に優れ、さらに常温、定格動作で1000時間駆動させた後においても良好な表示特性を示すことが確認された。

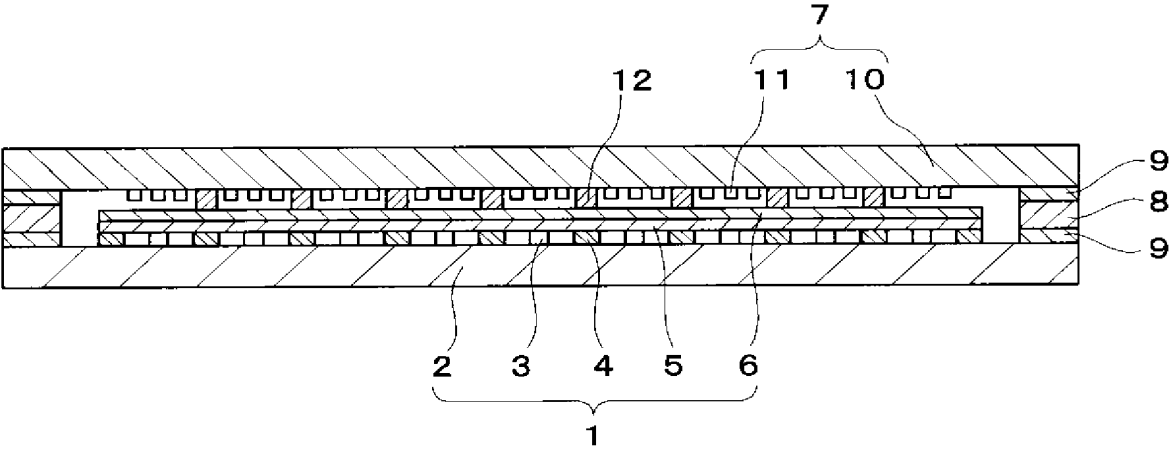
産業上の利用可能性

[0053] 本発明の緑色発光蛍光体によれば、FEDなどにおいて低電圧で電流密度の高い電子線を照射した場合に、残光時間が短くかつ高輝度の緑色発光を実現することができる。そして、この蛍光体を用いて緑色発光蛍光体層を形成することによって、高輝度で色再現性などの表示特性が向上したFEDを得ることができる。

請求の範囲

- [1] マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体から成り、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて緑色に発光する蛍光体であり、
前記マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体は平均粒子径が1.0～2.0 μm の粒子から構成されていることを特徴とする表示装置用緑色発光蛍光体。
- [2] 前記マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の粒子径の重量積算分布の値が50%になる値(以下、粒子径分布の50%D値と示す。)が、2.0～3.0 μm であることを特徴とする請求項1記載の表示装置用緑色発光蛍光体。
- [3] 前記マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の粒子径分布の50%D値と平均粒子径との比が、1.0～2.0であることを特徴とする請求項2記載の表示装置用緑色発光蛍光体。
- [4] 前記マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の残光時間が8ms以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の表示装置用緑色発光蛍光体。
- [5] 青色発光蛍光体層と緑色発光蛍光体層と赤色発光蛍光体層とを含む蛍光体層と、前記蛍光体層に加速電圧が15kV以下の電子線を照射して発光させる電子放出源と、前記電子放出源と前記蛍光体層とともに真空封止する外囲器とを具備する電界放出型表示装置であり、
前記緑色発光蛍光体層は、請求項1乃至4のいずれか1項記載の表示装置用緑色発光蛍光体を含むことを特徴とする電界放出型表示装置。
- [6] 前記緑色発光蛍光体層の厚さが1～10 μm であることを特徴とする請求項5記載の電界放出型表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/59, H01J29/20, 29/32, 31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/00-11/89, H01J29/20, 29/32, 31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-342563 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 03 December, 2003 (03.12.03), Full text; particularly, comparative examples (Family: none)	1-6
X	JP 2003-327961 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text; particularly, comparative examples (Family: none)	1-6
X	JP 2003-197135 A (Hitachi, Ltd.), 11 July, 2003 (11.07.03), Full text; particularly, page 6, left column, lines 2 to 3 & US 2003/71560 A1	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 April, 2005 (22.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002240

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2004-71434 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 04 March, 2004 (04.03.04), comparative examples (Family: none)	1-6
P,X	JP 2004-63191 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 26 February, 2004 (26.02.04), comparative examples (Family: none)	1-6
P,X	JP 2004-63192 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 26 February, 2004 (26.02.04), comparative examples (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002240

The manganese-activated zinc silicate phosphor stated in claims 1-6 of this application are specified by the property that "it emits green light when excited by an electron beam at an acceleration voltage of 15 kV or less". However, even though it is understandable from the description that the average particle size of 1.0 to 2.0 μm is an important factor to embody this property, no theoretical explanation that only the factor is sufficient to exhibit the property is given in the description of this application nor any experimental results are not given therein to an extent that they substitute for the theoretical explanation.

Therefore, no specific examples (specifying the particle size and production method) of the phosphors stated in the claims are adequately disclosed to an extent persons skilled in the art can understand, except the examples in the description (PCT Article 5). For the same reasons, the claims are not fully supported by the description as prescribed by PCT Article 6.

Consequently, the international search has been conducted mainly on the manganese-activated zinc silicate phosphors composed of particles having an average particle size of 1.0 to 2.0 μm specified in the specific examples.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K11/59, H01J29/20, 29/32, 31/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K11/00-11/89, H01J29/20, 29/32, 31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-342563 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2003. 12. 03, 全文、特に比較例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2003-327961 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2003. 11. 19, 全文、特に比較例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2003-197135 A (株式会社日立製作所) 2003. 07. 11, 全文、特に 第6頁左欄第2~3行 & US 2003/71560 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 2005

国際調査報告の発送日

17.05.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

4 V

9051

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-71434 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 03. 04, 比較例 (ファミリーなし)	1 - 6
P, X	JP 2004-63191 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 02. 26, 比較例 (ファミリーなし)	1 - 6
P, X	JP 2004-63192 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 02. 26, 比較例 (ファミリーなし)	1 - 6

本願の請求の範囲1～6に記載のマンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体を、これらの請求の範囲では、「加速電圧が15 kV以下の電子線により励起されて緑色の光を出す」なる性質で特定している。

しかしながら、明細書の記載に基づくと、当該性質を具現するにあたって平均粒径が1.0～2.0 μm であることが重要な要素であることは理解できるものの、それだけで当該性質を示すに十分であるのか否かについて、本願明細書にはその理論的な説明も、また、そのような説明を代替しうるに十分な程度の実験結果も示されていない。

したがって、これらの請求の範囲に記載の蛍光体については、具体的にどのような態様（粒径、製造方法など）とすればよいのかを、実施例に記載のものを除いては、当業者が理解できる程度に十分に開示されていない（PCT5条）。また、同じ理由でPCT6条で規定する十分な裏付けがなされているとすることもできない。

よって調査は、マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体のうち、具体的な実施例が示されている平均粒子径が1.0～2.0 μm の粒子から構成されているものを中心に行った。